

Ц. Л. ПЕТРОСЯН

Армянский научно-исследователь-
ский институт виноградарства,
виноделия и плодоводства

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ КОНЬЯЧНОГО СПИРТА ПРИ ВЫДЕРЖКЕ

В получении высококачественных коньяков одним из решающих факторов является длительность выдержки коньячных спиртов. Поэтому большинство исследований по коньяку, в том числе и наши, направлены на изучение процессов, происходящих при выдержке.

Основными реакциями в процессе выдержки коньячного спирта являются реакции окисления.

С. М. Манская и М. П. Емельянова (1) считают, что в процессе выдержки коньячных спиртов при помощи кислорода воздуха окисляются экстрагирующиеся вещества древесины дуба с последующим образованием перекисей. Эти перекиси при взаимодействии с металлическими катализаторами и пероксидазой осуществляют окисление компонентов коньячного спирта.

А. Д. Лашхи (2), наоборот, исключает возможность участия биохимических катализаторов в процессе старения коньяков и считает, что каталитические реакции при выдержке коньяков протекают с помощью меди. Л. М. Джанполадян (3) установил, что на внутренней поверхности дубовых бочек, наполненных коньячным спиртом, находятся пероксидазно активные вещества, которые имеют большое значение в окислительных реакциях, протекающих в процессе старения коньячных спиртов.

По мнению Г. Г. Агабальянца (4), созревание коньячных спиртов протекает в порах клепки: кислород воздуха, проникая через клепку, образует с составными компонентами древесины продукты окисленного типа, которые постепенно переходят в спирт.

Н. М. Сисакян и И. А. Егоров (5) считают, что созревание коньячных спиртов протекает в два этапа: первый этап характеризуется нарастанием концентрации веществ, образующихся вследствие взаимодействия спирта с дубовой тарой. Второй этап начинается с распада веществ, накопившихся при созревании и выдержке. Для выяснения сущности процессов, происходящих при старении коньячного спирта, необходимо изучить не только химический состав древесины, но и превращения компонентов спирта.

Соединения, входящие в состав коньячных спиртов, можно разделить на две группы по их отношению к процессу перегонки: на группы летучих и нелетучих соединений, т. е. соединений, перегоняемых при перегонке и неперегоняемых. Такое разделение справедливо тем, что к нелетучим относятся перешедшие из древесины соединения и их производные, образовавшиеся при выдержке. Источником соединений, перешедших из древесины, являются лигнин, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, полиурониды и др. В число летучих компонентов входят: альдегиды, кислоты, эфиры, ацетали, фурфурол, высшие спирты и т. д.

Разделение примесей коньячного спирта на летучие и нелетучие можно принять с некоторой оговоркой, если учесть источники их образования: древесину и спирт.

Исходя из этого, разделение составных компонентов коньячного спирта на летучие и нелетучие, получает определенный смысл и представляет интерес изучить процессы образования и превращения основных летучих соединений отдельно по группам.

Альдегиды и ацетали. Альдегиды образуются в вине при брожении и выдержке. Они образуются и при перегонке вина за счет окислительных процессов в кубе. Окислительными

реакциями определяется также прирост альдегидов в коньячном спирте при его выдержке в бочках. Часть альдегидов превращается в ацетали. Свежеперегнанный коньячный спирт содержит незначительное количество ацеталей. Они накапливаются при длительной выдержке коньячного спирта в бочках.

В процессе выдержки в образовании альдегидов и ацеталей древесина принимает активное участие как катализатор. Высказанное предположение было доказано модельными опытами, которые показали, что, когда в реакционной среде находится древесина, содержание альдегидов повышается по сравнению с контролем в 3—7 раз, ацеталей в 3—13 раз. В контрольном образце прироста альдегидов и ацеталей при выдержке не наблюдалось.

Древесина дуба содержит ряд соединений, которые в той или иной степени способствуют окислительным реакциям, приводящим к образованию альдегидов. Было доказано, что экстракт древесины, отдельно внесенный в спирт, в значительной степени способствует образованию альдегидов и ацеталей; древесина же без экстракта не принимает участия в их накоплении.

Экстракт древесины представляет собой смесь всех тех соединений, которые извлекаются горячей водой. К таким относятся дубильные вещества, углеводы, зольные элементы. При обработке древесины коньячным спиртом в раствор переходят также продукты превращения—лигнин, пектиновые вещества и другие.

Опыты показали, что зольные элементы, пектин и смола, извлеченные бензолом с хлороформом, никакого участия в образовании ацеталей и альдегидов не принимают.

Дубильные вещества—лигнин, чистый препарат танина,—наоборот, в спиртовой среде вызывают сильное окисление: образуют альдегиды, а из них ацетали (табл. 1).

В варианте танин и дубильные вещества—ацеталей в 13—18 раз больше по сравнению с контролем.

Таблица 1

Варианты опыта	Зол + спирт	Пектин + спирт	Бензол хло- роформная фракция + спирт	Дубильн. вещества + спирт	Лигнин + спирт	Танин + спирт	Спирт — контроль
Альдегиды мг/л	6,2	11,3	14,2	54,0	42,5	33,5	6,2
Ацетали мг/л	7,6	16,5	15,2	102,6	91,6	141,8	7,6

Вероятно дубильные вещества дуба принимают активное участие в ацеталеобразовании. Для определения роли дубильных веществ в образовании альдегидов и ацеталей ставили опыты с простейшими полифенолами.

Накопление альдегидов и ацеталей наблюдалось в опытах с пирокатехином, пирогаллолом и галловой кислотой. Сумма альдегидов в этих образцах в 4—9 раз больше по сравнению с контролем; флороглюцин и резорцин никакого действия не оказали. В этих вариантах сумма альдегидов почти одинакова по сравнению с контролем. Это объясняется реакционной способностью гидроксильных групп и их расположением в бензольном кольце.

Приведенные данные дают возможность утверждать, что при выдержке коньячного спирта древесина дубовых бочек играет существенную роль в образовании альдегидов и ацеталей. Наиболее активное участие в этих реакциях принимают дубильные вещества дуба.

Ацетали со своим фруктовым тоном непосредственно участвуют в формировании букета и вкуса коньяков и вин. Образование ацеталей в коньяках протекает при перегонке вина и выдержке коньячных спиртов. Ацетали вин и коньяков представляют собой продукты присоединения альдегидов с гидроксисодержащими соединениями. Среди альдегидов могут быть: ацетальдегид, другие альдегиды жирного ряда, гетероциклические альдегиды — фурфурол, метилфурфурол и оксиметилфурфурол.

Из гидроксисодержащих соединений имеются: этиловый и метиловый спирты, высшие спирты, гликоли, глицерин,

дубильные вещества, частично лигнин и т. д. Все эти соединения могут образовать ацетали разного характера.

Ацетали коньяков по их отношению к перегонке можно разделить на две большие группы: ацетали, перегоняемые и «нелетучие ацетали». Нелетучие ацетали в своем составе содержат соединения, выделившиеся из древесины, а летучие ацетали образуются преимущественно из продуктов перегонки вина. Нелетучие ацетали образуются только при выдержке коньячного спирта в бочках, летучие ацетали—при перегонке спирта-сырца и при выдержке коньячного спирта.

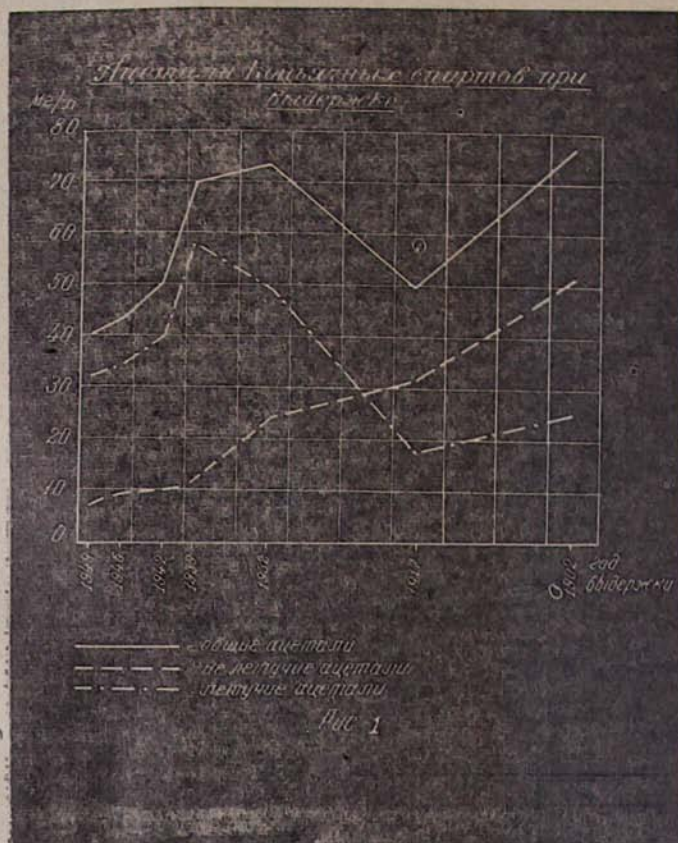
В число нелетучих ацеталей мы включаем лишь те ацетали, в состав которых входят летучие альдегиды, не принимая во внимание ацеталей, в состав которых входят радикалы нелетучих альдегидов. Придавая большое значение нелетучим ацеталам для изучения процессов выдержки коньячного спирта, мы задались целью определить их в коньячных спиртах Ереванского коньячного завода различных лет выдержки (табл. 2).

Таблица 2

Год закладки коньячного спирта	Альдегиды мг/л	Ацетали мг/л		
		летучие	нелетучие	общие
1912	160,1	77,5	45,9	123,4
1928	149,6	79,5	32,7	112,2
1930	152,0	70,4	30,6	101,0
1933	156,9	55,6	22,9	78,5
1937	163,2	33,1	20,8	58,9
1951	217,6	53,6	10,9	64,5
1952	177,8	43,9	6,6	50,5
1953	281,4	26,2	6,6	30,8
1954	286,7	13,0	1,0	14,0

Как видно из таблицы, общее количество ацеталей при выдержке коньячных спиртов увеличивается, но неравномерно, в то же время наблюдается определенная зависимость от сроков выдержки в отношении нелетучих ацеталей. Количество нелетучих ацеталей в коньячном спирте выдержки 1912 г. в 7 раз больше по сравнению с коньячными спиртами выдержки 1952, 1953 гг.

Отношение летучих ацеталей к нелетучим при длительном хранении коньячного спирта в бочках уменьшается; если в молодых спиртах оно составляет примерно 5:1, то уже в старых это отношение равно 2:1. Процент нелетучих ацеталей продолжает повышаться и при бутылочной выдержке (рис. 1). Так,



например, в коньячных спиртах закладки 1902 и 1917 гг., которые в течение пяти лет хранились в бутылках, нелетучие ацетали составляют 66,8—63,9% от общего количества ацеталей, в то время как в коньячных спиртах закладки 1946—1949 гг. всего только 21,6—18,4%. Данные показывают, что образование ацеталей нелетучего характера зависит от сроков выдержки коньячного спирта. Нелетучие ацетали могут служить показателем качества коньячных спиртов.

Определив содержание нелетучих ацеталей в коньячном спирте, мы занялись качественной характеристикой их альдегидной части. Для этого пользовались бумажной хроматографией. Хроматографический анализ коньячного спирта 1932 г. показал, что в состав нелетучих ацеталей входят уксусный альдегид и фурфурол. Таким образом, установлено, что в общее количество ацеталей, определяемое обычными методами, входят летучие и нелетучие ацетали. Нелетучие ацетали образуются из альдегидов летучего характера и гидроксилсодержащих соединений древесины дуба. Методом бумажной хроматографии выявлено, что в состав нелетучих ацеталей входят ацетальдегид и фурфурол.

Фурфурол и метилфурфурол. Свежеперегнанный коньячный спирт при всех случаях содержит в своем составе фурфурол. В спиртах более высокого качества фурфурола содержится больше. По данным Миндзояна Е. Л. (6), в коньячных спиртах I сорта содержание фурфурола составляет 1,33 мг/л, II сорта—0,97 мг/л, а III сорта—0,55 мг/л.

В коньячных спиртах фурфурол образуется:

а) при перегонке вина, как результат новообразований: причем пентозы вина количественно дегидратируются в фурфурол, который полностью переходит в дистиллят;

б) при выдержке коньячного спирта в дубовых бочках из пентозан древесины постепенно образуется фурфурол.

Фурфурол может образоваться также из полиуроновых кислот древесины путем их декарбоксилирования и дальнейшей дегидратации пентозного остатка.

При изучении изменения в содержании фурфурола мы определяли общее количество фурфурола, не принимая во внимание его производных. Из производных фурфурола привлекает внимание прежде всего метилфурфурол.

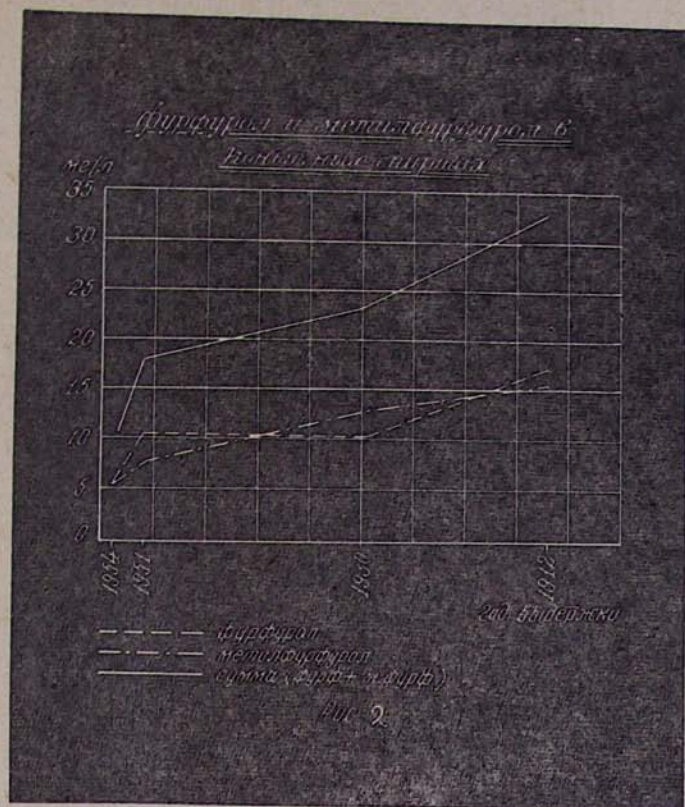
С помощью бумажной хроматографии было доказано, что в выдержанных коньячных спиртах содержится метилфурфурол. Кроме того, установлено, что коньячный спирт наряду с пентозами содержит в растворе и метилпентозы.

Опыты, поставленные со «старой» и «новой» древесиной в 65 об%-ом водноспиртовом растворе, при выдержке показали, что наряду с фурфуролом образуется и метилфурфурол, но его количество по сравнению с фурфуролом меньше.

В другом варианте опыта при добавлении 65 мг/л фурфурола в спирт с древесиной из общего количества фурфурола после выдержки 24,7% подверглось химическим превращениям. Образование и изменение фурфурола и метилфурфурола наглядно видно в образцах старых и молодых коньячных спиртов Ереванского коньячного завода (рис. 2).

Данные показывают, что содержание метилфурфурола и фурфурола в коньячных спиртах возрастает в процессе выдержки. Сопоставляя содержание пентоз в спиртах различных лет выдержки с содержанием фурфурола и метилфурфурола, можно отметить, что лишь небольшая часть пентоз подвергается дегидратации. Очевидно, эта реакция протекает медленно и отстает от гидролиза пентозан, приводящего к обогащению коньячного спирта пентозами.

Содержание метилфурфурола в коньячных спиртах различного возраста почти равно содержанию фурфурола, несмотря на небольшое количество метилпентозан в древесине. Это объясняется тем, что образующийся в процессе выдержки спирта в дубовых бочках фурфурол по сравнению с метилфурфуролом более легко подвергается химическим изменениям. Фурфурол может дать соединения ацетального характера со спиртами, дубильными веществами, лигнином и др. Эти соединения принимают участие в процессе формирования коньячного спирта при выдержке.



Проведенные исследования процесса образования фурфу-рола дают возможность установить следующее: при выдерж-ке коньячного спирта из древесины в спирт переходят пентозы, которые в условиях выдержки частично дегидратируются в фурфурол, последний частично претерпевает превращения. В коньячных спиртах методом бумажной хроматографии был обнаружен метилфурфурол, который дает возможность также подтвердить наличие метилпентозан в древесине дуба.

Опыты по изучению этерификации различных температур—15, 30 и 55°—показали, что скорость этерификации увеличивается с повышением температуры, при 55°С количество общих эфиров в 1,7 раза больше чем при 30°С.

Состав эфиров в коньячных спиртах изменяется по мере их старения. В начале выдержки в молодом коньячном спирте представлены главным образом средние эфиры. При выдержке, наоборот, увеличивается количество кислых эфиров.

Анализ коньячных спиртов различных лет выдержки показал следующее (табл. 4):

Таблица 4

Год закладки коньячных спиртов	Общие эфиры мэкв/л	Средние эфиры мэкв/л	Кислые эфиры мэкв/л
1912	78,83	11,87	66,96
1917	65,25	14,95	50,30
1932	48,69	14,63	34,06
1940	43,06	12,29	30,77
1941	39,75	11,45	28,30
1942	35,75	13,78	21,97
1944	29,15	9,75	19,40
1946	21,86	5,94	15,92
1948	20,53	5,72	14,81
1949	21,86	5,94	15,92

Интересным является тот факт, что в процессе выдержки коньячный спирт обогащается кислыми эфирами. В коньячных спиртах выдержки 1902 года содержание кислых эфиров составляет 66,96 мэкв/л, что в 5,5 раза больше по сравнению с содержанием средних эфиров в спирте того же года закладки и в 4,6 раза больше чем в коньячном спирте закладки 1948 г.

Тот факт, что в процессе выдержки коньячного спирта интенсивно образуются кислые эфиры, говорит о положительной роли этого компонента в коньяках. Источником образования

кислых эфиров, вероятно, являются кислоты древесины, которые при длительной выдержке участвуют в процессе этерификации, образуя кислые эфиры.

На основании полученных данных можно считать, что сложные эфиры играют важную роль в формировании специфических особенностей коньяка и содержание их до некоторой степени может служить показателем, характеризующим органолептические свойства коньяка.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манская С. М. и Емельянова М. П.— Биохимия процесса старения коньяка. Биохимия виноделия, сб. 1, 1947.
2. Лаши А. Д.— Катализаторы созревания коньячного спирта. Труды Института виноградарства и виноделия АН Груз. ССР, т. 6, 1950.
3. Джанполадян Л. М.— Пероксидазно-активные вещества коньячной бочки. Труды Ин-та «Магарач», вып. V, 1957.
4. Агабальянц Г. Г.— Задачи исследовательской работы по виноделию в Армянской ССР. Труды Ин-та виноградарства, виноделия и плодводства АН Арм. ССР, вып. 1, 1950.
5. Сисакян Н. М. и Егоров И. А.— О химизме созревания коньячных спиртов. Биохимия виноделия, сб. 4, 1953.
6. Мнджоян Е. Л.— Об образовании летучих компонентов коньячного спирта при перегонке. Биохимия виноделия, сб. 4, 1953.
7. Джанполадян Л. М., Петросян Ц. Л.— Нелетучие ацетали в коньяках и винах. «Вопросы виноградарства и виноделия». Труды Ин-та виноградарства, виноделия и плодводства МСХ Арм. ССР, вып. III, 1957.
8. Джанполадян Л. М., Петросян Ц. Л.— Фурфурол и метилфурфурол в коньячных спиртах. «Вопросы виноградарства и виноделия». Труды Ин-та виногр., винод. и плод., вып. III, 1957.